

# NEW CALIX ARENE DERIVATIVE AND CALIX RESORCINARENE DERIVATIVE, AND PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

Publication number: JP11322656

Publication date: 1999-11-24

Inventor: NISHIKUBO TATATOMI; KAMEYAMA ATSUSHI; OTA YOSHIHISA

Applicant: JSR CORP

Classification:

- international: G03F7/039; C07C43/235; C07C69/33; C07F7/18; G03F7/039; C07C43/00; C07C69/00; C07F7/00; (IPC1-7): C07C43/235; C07C69/33; C07F7/18; G03F7/039

- european:

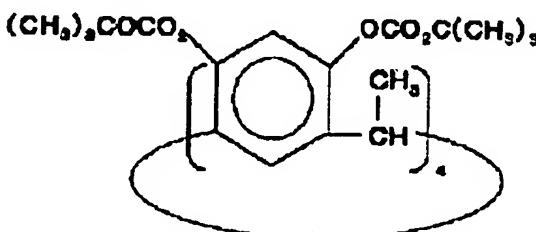
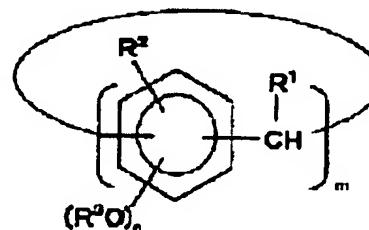
Application number: JP19980146597 19980511

Priority number(s): JP19980146597 19980511

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP11322656

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject derivative having acid-dissociable functional group useful as a positive-type chemical amplification-type resist material, by affording itself with a specific structure. **SOLUTION:** This derivative is obtained by affording itself with a structure of formula I ( $R<1>$  and  $R<2>$  are each H or a 1-5C alkyl;  $R<3>$  is H, t-butoxycarbonyl, trimethylsilyl or cyclonexenyl, at least one of  $R<3>$  s being t-butoxycarbonyl, trimethylsilyl or cyclohexenyl; (n) is 1-3; (m) is 4-12). Of the above derivatives, that which is suitably used as a chemical amplification-type resist material is a calix resorcinarene derivative of formula II. For example, the compound of formula I wherein  $R<3>$  is a cyclohexenyl group, is obtained by reacting 3-bromocyclohexene or the like with the hydroxyl group in calix arene or calix resorcinarene.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-322656

(43)公開日 平成11年(1999)11月24日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 07 C 43/235  
69/33  
C 07 F 7/18  
G 03 F 7/039  
識別記号  
6 0 1

F I  
C 07 C 43/235  
69/33  
C 07 F 7/18  
G 03 F 7/039  
W  
6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平10-146597  
(22)出願日 平成10年(1998)5月11日

(71)出願人 00004178  
ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号  
(72)発明者 西久保 忠臣  
神奈川県藤沢市本藤沢三丁目6番8号  
(72)発明者 亀山 敏  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区西久保町60番2  
号 佐藤ハイツ102号室  
(72)発明者 大田 芳久  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(74)代理人 弁理士 小島 清路

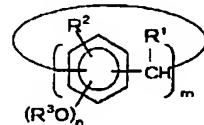
(54)【発明の名称】 新規なカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体、ならびに感光性組成物

(57)【要約】

【課題】 酸解離性官能基を有する新規なカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体、ならびに感光性組成物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で示されるカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体、ならびにこの誘導体と光酸発生剤とを含有する感光性組成物。この誘導体および感光性組成物は、ポジ型の化学增幅型レジスト材料などとして有用である。

【化1】



(1)

(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は相互に独立に水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、R<sup>3</sup>は水素原子、テトラブロキシカルボニル基、トリメチルシリル基およびシクロヘキセニル基から選択される基であって少なくとも一つは水素原子以外の基であり、nは1～3の整数、mは4～12の整数である。)

\*環が配されたようなその特有の構造から、クラウンエーテルやシクロデキストリンと同様に包接機能を有することが知られており、第三のホスト分子として、例えば海水中の重金属イオンの回収などを目的とした研究が近年盛んに行われている。また、特開平9-263560号公報には、ラジカル重合性基やカチオン重合性基を有する硬化性のカリックスアレーン誘導体、および、この誘導体を含有する硬化性樹脂組成物が開示されている。

【0003】一方、集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、サブクオーターミクロ (0.20 μm) レベルの微細加工を可能とするリソグラフィー技術の開発が進められており、その一つの手段として、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線などを挙げることができ、特にKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザーが注目されている。そして、これらの放射線を利用して高感度、高解像度のレジストを得るための一つの方法として、いわゆる化学增幅型レジストが提案されている。例えばポジ型の化学增幅型レジストとしては、放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤（以下、「光酸発生剤」という。）と、現像液には溶解しない成分であって酸解離性官能基を有し、この官能基が酸を触媒として脱離することにより現像液に易溶性となる成分と、を必須成分とする組成物が種々知られている。しかし、上記のような酸解離性官能基を有するカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体については、これまでのところ知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、酸解離性官能基を有する新規なカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体、ならびにこれらを含有する感光性組成物を提供することにある。

【0005】

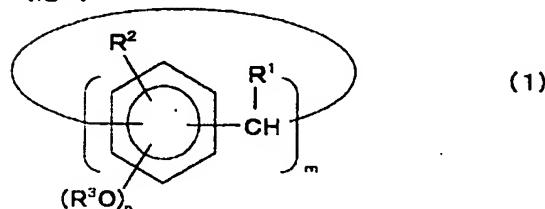
【課題を解決するための手段】本発明のカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体は、下記式（1）で示される。

【0006】

【化2】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式（1）で示されるカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体。  
【化1】



（式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は相互に独立に水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、R<sup>1</sup>は水素原子、tert-ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基およびシクロヘキセニル基から選択される基であり、複数個存在するR<sup>1</sup>のうち少なくとも一つはtert-ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基およびシクロヘキセニル基から選択される基であり、nは1～3の整数、mは4～12の整数である。）

【請求項2】 請求項1記載のカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体から選択される少なくとも一種の化合物と、光酸発生剤と、を含有する感光性組成物。

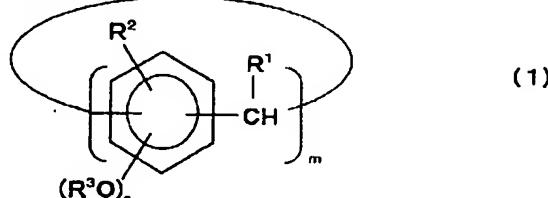
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な化合物に関し、さらに詳しくは、ポジ型の化学增幅型レジスト材料として特に有用な新規化合物に関する。また本発明は、この新規化合物と光酸発生剤とを含む感光性組成物に関する。本発明の化合物は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線に感応する感放射線性材料として、エレクトロニクス分野におけるLSI、VLSI製造時のマスクなどに利用される。

【0002】

【従来の技術】カリックスアレーンは、フェノールとホルムアルデヒドとの縮合により生成する環状オリゴマー（大環状フェノール樹脂誘導体）である。また、カリックスレゾルシナレーンは、レゾルシノールとパラアルデヒドとの縮合により生成する環状オリゴマーである。カリックスアレーン、カリックスレゾルシナレーンおよびそれらの誘導体は、円錐台形の周側面に沿ってベンゼン\*



（式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は相互に独立に水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、R<sup>1</sup>は水素原子、tert-

ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基およびシクロヘキセニル基から選択される基であり、複数個

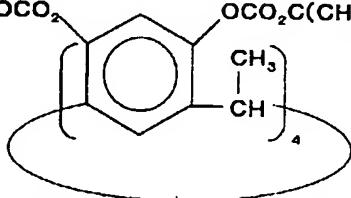
存在するR<sup>1</sup>のうち少なくとも一つはtert-ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基およびシクロヘキセニル基から選択される基であり、nは1～3の整数、mは4～12の整数である。)

また、本発明の感光性組成物は、上記式(1)で示されるカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体から選択される少なくとも一種の化合物と、光酸発生剤と、を含有する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体において、上記式(1)のR<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。このアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基などの直鎖状アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基およびtert-ブチル基などの分岐状アルキル基が挙げられる。特に好ましいR<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基である。また、式(1)におけるR<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、このアルキル基の具体例としてはR<sup>1</sup>と同様の基が挙げられる。このR<sup>2</sup>は、R<sup>1</sup>と同じ基であってもよく異なる基であってもよい。特に好ましいR<sup>2</sup>は、水素原子、メチル基またはtert-ブチル基である。そして、式(1)において複数個存在するR<sup>3</sup>は、そのうち少なくとも一つはtert-ブトキシカルボニル基、

$(\text{CH}_3)_3\text{COCO}_2$



(2)

【0010】本発明の化合物を合成するためには、カリックスアレーンまたはカリックスレゾルシナレーンの水酸基に対し、R<sup>3</sup>がtert-ブトキシカルボニル基である場合にはジ-tert-ブチルカーボネートなどを、R<sup>3</sup>がトリメチルシリル基である場合には1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザンなどを、またR<sup>3</sup>がシクロヘキセニル基である場合には3-ブロモシクロヘキセンなどを反応させればよい。このとき、水酸基に対する上記各化合物の仕込み比は、例えば水酸基に対して上記各化合物0.1～5倍モルを用いることができる。

【0011】本発明のカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体は、酸触媒により基R<sup>1</sup>のうちの酸解離性基が脱離して水酸基を生成し、これにより所定の溶媒への溶解性が大きく変化する。このため、この化合物と光酸発生剤とを含有する本発明の感光性組成物は、例えばK<sub>r</sub>F、ArF、電子線およびX線などに感応するポジ型の化学增幅型レジスト材料として有用である。本発明の化合物は、ある程度大きな分子量を有することから製膜性を備えるので、この化合物を

\*ルボニル基、トリメチルシリル基またはシクロヘキセニル基から選択される基であって酸解離性官能基を形成している。本発明の化合物を化学增幅型レジスト材料に用いる場合には、酸解離性官能基がtert-ブトキシカルボニル基またはシクロヘキセニル基であることが好ましく、脱離反応における量子収率がより高いことから、酸解離性官能基がtert-ブトキシカルボニル基であることがさらに好ましい。式(1)におけるmは4～12の整数であり、4～8の整数であることが好ましい。また、nは1～3の整数であり、1または2であることが好ましい。

【0008】本発明の化合物のうち、化学增幅型レジスト材料として特に好適に用いられるのは、式(2)に示すカリックスレゾルシナレーン誘導体である。この化合物は、後述する実施例3により得られた化合物3aである。式(1)においてR<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>が水素原子、R<sup>3</sup>がtert-ブトキシカルボニル基、mが4、nが2である場合に相当する。なお、この化合物3aを用いたポジ型レジスト材料の現像液としては水酸化トリメチルアンモニウム(TMAH)水溶液などのアルカリ水を、また現像後の洗浄液としては水を用いることができる。

【0009】

【化3】

単独で化学增幅型レジスト材料の基体として利用することができる。あるいは、本発明の化合物の他に、現像可能な樹脂、カリックスアレーンまたはカリックスレゾルシナレーンと併用して化学增幅型レジスト材料の基体としてもよい。本発明の化合物は、直鎖状の樹脂などに比べて分子サイズが小さいため、この化合物を含むレジスト材料は高解像度なパターンを形成可能であり、また形成されたパターンにおいていわゆるエッジラフネスが少なくなる。さらに、このレジスト材料はポジ型であるため、膨潤による悪影響が抑えられるという利点もある。本発明の感光性組成物における光酸発生剤としては、従来公知の化合物、例えばビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル]スルトイド-ビス(ヘキサフルオロホスフェート)(以下、「DPSp」という。)などを用いればよい。また、本発明の感光性組成物を化学增幅型レジスト組成物として用いる場合には、必要に応じてさらに各種添加剤、例えば光酸発生剤から発生する酸に対してルイス塩基として作用する化合物、界面活性剤、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤などを含有させることができる。

## 【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下において、カリックスアレンのn量体を「カリックス(n)アレン」と、カリックスレゾルシナレーンのn量体を「カリックス(n)レゾルシナレーン」と表記する。

## 【0013】参考合成例1(原料合成)

下記の方法により、カリックス(4)レゾルシナレーンを合成した。すなわち、反応容器中にレゾルシノール3.3g(0.3mol)を秤取り、水13.5ml、エタノール13.5ml、塩酸10mlを加え、85℃のオイルバス中で均一系になるまで攪拌した。その後、パラアル\*

\* デヒド13.2g(0.1mol)を1時間半かけて滴下し、85℃で6時間攪拌した。反応後、反応容器を氷冷して結晶を析出させた。この結晶をろ過により回収し、蒸留水および氷エタノールで洗浄を行い、結晶を乾燥させた。さらに、得られた結晶をメタノールで2回再結晶させて精製し、粉末状の白色結晶9.1g(収率23%)を得た。得られた生成物は、IRスペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよびマススペクトルのデータから、カリックス(4)レゾルシナレーン(以下、「CR4」という。)と同定できた。

【0014】各スペクトルデータを以下に示し、この化合物の構造式を下記式(3)に示す。

IR (F11m, KBr) : (cm<sup>-1</sup>)

3428 (ν OH), 1508, 1425 (ν C=C, アロマティック)

)

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, 溶媒DMSO-d<sub>6</sub>、内部標準TMS) :

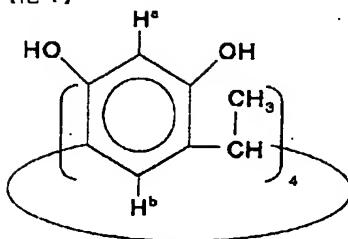
δ (ppm) = 1.31 (d, J=6.3Hz, 3.0H, CH<sub>3</sub>)  
4.47 (q, J=6.3Hz, 1.0H, CH)  
6.16 (s, 1.0H, H<sup>1</sup>)  
6.78 (s, 1.0H, H<sup>1</sup>)  
8.55 (s, 2.0H, OH)

質量分析 (TOF-MAS) : 計算値 (Mw) 544.58

実測値 (Mw) 544.15

## 【0015】

## 【化4】



(3)

※1) を加え、室温で24時間攪拌した後、反応液を水に注ぎ、析出した結晶をろ過により回収した。その後、結晶をクロロホルムで溶解し、蒸留水で3回洗浄を行い、無水炭酸ソーダで乾燥した。乾燥剤を除去した後、クロロホルムを減圧留去し、結晶をメタノールにて洗浄した。その結果、粉末状の白色結晶0.54g(収率83%)が生成物として得られた。<sup>1</sup>H-NMRより求めたエステル化率は100%であった。得られた生成物は、IRスペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび元素分析の結果から、5, 11, 17, 23, 29, 35, 41, 47-オクタ-tert-ブチル-49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56-オクタキス((tert-ブキシカルボニル)オキシ)カリックス(8)アレン(これを化合物1aという。)と同定できた。

【0017】各スペクトルデータおよび元素分析の結果を以下に示し、IRスペクトルおよび<sup>1</sup>H-NMRスペクトルのチャートをそれぞれ図1および図2に示す。また、構造式を下記式(4)に示す。

IR (F11m, KRS) : (cm<sup>-1</sup>)

1775 (ν C=O, カルボニル), 1478 (ν C=C, アロマティック), 1275 (ν ArC-O-C, エーテル), 1143, 1116 (ν O-C-O, カルボナート)

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, 溶媒CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS) :

δ (ppm) = 0.81~2.00 (m, 18.0H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),

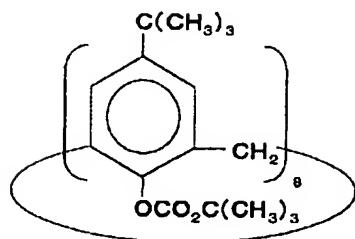
3.44~3.88 (b s, 2.0H, Ph-CH<sub>3</sub>)

6. 49~7. 62 (b r, 2. 0H, ArH)

元素分析 (C<sub>13</sub> H<sub>14</sub> O<sub>2</sub>) :  
 計算値 (%) C: 73. 25, H: 8. 45  
 実測値 (%) C: 73. 32, H: 8. 58

【0018】

【化5】



(4)

10

\* 0. 25 g (2. 5 mmol) およびピリジン 3 ml を加え、室温で均一系になるまで攪拌した。次いで、DTBDC 0. 66 g (3 mmol) を加え、室温で 24 時間攪拌した後、反応液を水に注ぎ、析出した結晶をろ過により回収した。その後、結晶をクロロホルムで溶解し、蒸留水で 3 回洗浄を行い、無水炭酸ソーダで乾燥した。乾燥剤を除去した後、クロロホルムを減圧留去し、結晶をメタノールにて洗浄した。その結果、粉末状の白色結晶収量 0. 52 g (収率 93%) が生成物として得られた。<sup>1</sup>H-NMR より求めたエステル化率は 100% であった。得られた生成物は、IR スペクトル、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルおよび元素分析の結果から、(tert-butyl-2-methylpropyl) oxo-2-tert-butylacetate (n) アレン (これを化合物 2a という。) と同定できた。

【0020】各スペクトルデータおよび元素分析の結果を以下に示し、IR スペクトルおよび<sup>1</sup>H-NMR スペクトルのチャートをそれぞれ図 3 および図 4 に示す。また、構造式を下記式 (5) に示す。

IR (Film, KRS) : (cm<sup>-1</sup>)

1754 (ν C=O, カルボニル)、1472 (ν C=C, アロマティック)、1276 (ν ArC-O-C, エーテル)、1156、1132 (ν O-C-O, カルボナート)

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz、溶媒 CDCl<sub>3</sub>、内部標準 TMS) :

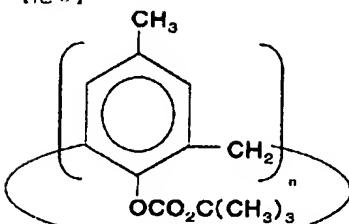
δ (ppm) = 1. 44 (s, 9. 0H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  
 2. 17 (s, 3. 0H, Ph-CH<sub>3</sub>)  
 3. 79 (s, 2. 0H, Ph-CH<sub>2</sub>)  
 6. 79 (s, 2. 0H, ArH)

元素分析 (C<sub>13</sub> H<sub>14</sub> O<sub>2</sub>) :

計算値 (%) C: 70. 89, H: 7. 32  
 実測値 (%) C: 70. 62, H: 7. 33

【0021】

【化6】



(5)

30※で、DTBDC 1. 32 g (6 mmol) を加え、室温で 24 時間攪拌した後、反応液を水に注ぎ、析出した結晶をろ過により回収した。その後、結晶をクロロホルムで溶解し、蒸留水で 3 回洗浄を行い、無水炭酸ソーダで乾燥した。乾燥剤を除去した後、クロロホルムを減圧留去し、結晶をメタノールにて洗浄した。その結果、粉末状の白色結晶 0. 68 g (収率 81%) が生成物として得られた。<sup>1</sup>H-NMR より求めたエステル化率は 100% であった。得られた生成物は、IR スペクトル、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルおよび元素分析の結果から、2, 8, 14, 20-テトラメチル-4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-オクタキス ((tert-butyl-2-methylpropyl) oxo-2-tert-butylacetate) カリツクス (4) レゾルシナレーン (これを化合物 3a という。) と同定できた。

【0023】各スペクトルデータおよび元素分析の結果を以下に示し、IR スペクトルおよび<sup>1</sup>H-NMR スペクトルのチャートをそれぞれ図 5 および図 6 に示す。また、構造式を下記式 (2) に示す。

IR (Film, KRS) : (cm<sup>-1</sup>)

1759 (ν C=O, カルボニル)、1496, 1457 (ν C=C, アロマティック)、1249 (ν ArC-O-C, エーテル)、1151, 1

【0022】実施例 3 (tert-butyl-2-methylpropyl) 基を有するカリツクスレゾルシナレーン誘導体 (3a) の合成

反応容器中に CRA 0. 34 g (2. 5 mmol) を秤取り、TEA 0. 5 g (5 mmol) およびピリジン 3 ml を加え、室温で均一系になるまで攪拌した。次い

40

※ IR (Film, KRS) : (cm<sup>-1</sup>)

1759 (ν C=O, カルボニル)、1496, 1457 (ν C=C, アロマティック)、1249 (ν ArC-O-C, エーテル)、1151, 1

9

10

116 ( $\nu$  O-C-O, カルボナート) $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, 溶媒  $\text{CDCl}_3$ , 内部標準TMS) : $\delta$  (ppm) = 1.49 (s, 21.0H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3$ )4.50 (q,  $J=6.3\text{Hz}$ , 1.0H,  $\text{Ph}-\text{CH}$ )

6.19~7.40 (br, 2.0H, ArH)

元素分析 ( $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_n$ ) :

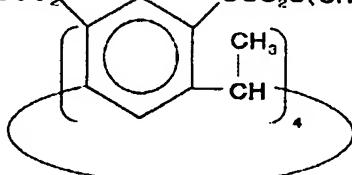
\* [0024]

計算値 (%) C: 64.27, H: 7.19

【化7】

実測値 (%) C: 64.37, H: 7.31

\*



(2)

【0025】実施例4 (トリメチルシリル基を有する *tert*-ブチルカリックスアレーン誘導体 (1b) の合成)

反応容器中に BCA 0.41 g (2.5 mmol) を秤取り、テトラヒドロフラン (以下、「THF」という。) 10 mL を加えて懸濁させた。この懸濁液に、クロロトリメチルシラン (以下、「CTMS」という。) 0.015 g (0.13 mmol) および 1,1,1,3,3-ヘキサメチルジシラザン (以下、「HMD SJ」という。) 0.61 g (3.8 mmol) を加え、窒素雰囲気下で加熱した。その後、系中が均一となってから 48 時間還流した。反応後、THF を減圧留去し、析出した結晶を *n*-ヘキサンにて洗浄した。その結果、※

※粉末状の白色結晶 0.48 g (収率 82%) が生成物として得られた。 $^1\text{H-NMR}$  より求めたシリル化率は 100% であった。得られた生成物は、IR スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルおよび元素分析の結果から、  
20 5, 11, 17, 23, 29, 35, 41, 47-オクタ-*tert*-ブチル-49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56-オクタキス (トリメチルシリキシ) カリックス (8) アレーン (これを化合物 1b という。) と同定できた。

【0026】各スペクトルデータおよび元素分析の結果を以下に示す。また、化合物 1b の構造式を下記式 (6) に示す。

IR (FIR): (cm<sup>-1</sup>)1475 ( $\nu$  C=C, アロマティック), 1259, 840 ( $\nu$  Si-C), 1194 ( $\nu$  Si-O) $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, 溶媒  $\text{CDCl}_3$ , 内部標準TMS) : $\delta$  (ppm) = -0.40~0.66 (m, 9.0H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ )0.96~1.28 (m, 9.0H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )3.42~4.02 (br, 2.0H,  $\text{Ph}-\text{CH}_2$ )

6.70~7.28 (m, 2.0H, ArH)

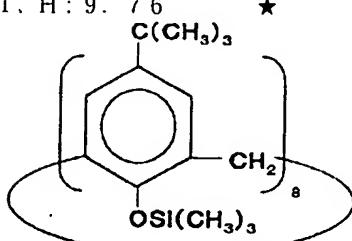
元素分析 ( $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_s\text{Si}_t$ ) :

★ [0027]

計算値 (%) C: 71.73, H: 9.46

【化8】

実測値 (%) C: 71.91, H: 9.76



(6)

【0028】実施例5 (トリメチルシリル基を有する *p*-メチルカリックスアレーン誘導体 (2b) の合成)

反応容器中に、MCA を 0.3 g (2.5 mmol) を秤取り、THF 10 mL を加えて懸濁させた。この懸濁

液に、CTMS 0.015 g (0.13 mmol) および HMDS 1.02 g (6.3 mmol) を加え、窒素雰囲気下で加熱した。その後、系中が均一となってから 48 時間還流した。反応後、THF を減圧留去し、析出

した結晶をn-ヘキサンにて洗浄した。その結果、粉末状の白色結晶0.24g(収率50%)が生成物として得られた。<sup>1</sup>H-NMRより求めたシリル化率は100%であった。得られた生成物は、IRスペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび元素分析の結果から、トリメ\*

\* チルシロキシ-p-メチルカリックスアレーン(これを化合物2bという。)と同定できた。

【0029】各スペクトルデータおよび元素分析の結果を以下に示す。また、化合物2bの構造式を下記式(7)に示す。

IR (Film) : (cm<sup>-1</sup>)

1466 (ν C=C、アロマティック)、1259 (ν Si-C)、194 (ν Si-O)

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz、溶媒CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS) :

δ (ppm) = 0.21 (s, 9, 2H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  
2.14 (s, 3, 0H, CH<sub>3</sub>)  
3.88 (s, 2, 0H, Ph-CH<sub>3</sub>)  
6.60 (s, 2, 0H, ArH)

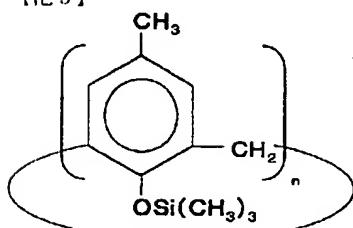
元素分析 (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OSi) :

計算値(%) C: 68.69, H: 8.39

実測値(%) C: 68.62, H: 8.68

【0030】

【化9】



(7)

【0031】実施例6(トリメチルシリル基を有するカリックスレゾルシナレーン誘導体(3b)の合成)

反応容器中にCRA0.34g(2.5mmol)を秤取り、THF 10mlを加えて懸濁させた。この懸濁液※

※に、CTMS 0.028g(0.25mmol)およびHMDS 1.22g(7.5mmol)を加え、窒素雰囲気下で加熱した。その後、系中が均一となってから48時間還流した。反応後、THFを減圧留去し、析出した結晶をn-ヘキサンにて洗浄した。その結果、粉末状の白色結晶0.40g(収率58%)が生成物として得られた。<sup>1</sup>H-NMRより求めたシリル化率は100%であった。得られた生成物は、IRスペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび元素分析の結果から、2.8, 14, 20-テトラメチル-4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-オクタキス(トリメチルシリキシ)カリックス(4)レゾルシナレーン(これを化合物3bという。)と同定できた。

【0032】各スペクトルデータおよび元素分析の結果を以下に示す。また、化合物3bの構造式を下記式(8)に示す。

IR (Film) : (cm<sup>-1</sup>)

1495 (ν C=C、アロマティック)、1260 (ν Si-C)、193 (ν Si-O)

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz、溶媒CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS) :

δ (ppm) = -0.65~0.65 (m, 18, 0H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  
1.35 (d, J=7.3Hz, 3, 0H, CH<sub>3</sub>)  
4.51 (q, J=7.3Hz, 1, 0H, Ph-CH)  
5.80~6.38 (m, 1, 4H, ArH)  
7.00~7.20 (m, 0, 6H, ArH)

元素分析 (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OSi) :

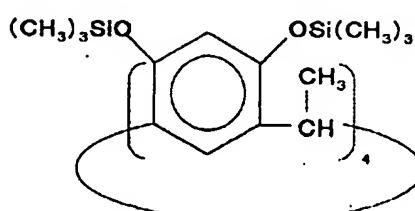
計算値(%) C: 59.95, H: 8.62

実測値(%) C: 59.65, H: 8.81

★【0033】

40 【化10】

★



(8)

【0034】実施例7(シクロヘキセニル基を有するt-ブチルカリックスアレーン誘導体(1c)の合

成)

反応容器中にテトラブチルアンモニウムプロミド(以

下、「TBAB」という。) 0. 04 g (0. 13 mmol)、BCA 0. 41 g (2. 5 mmol) および水酸化カリウム 0. 17 g (2. 5 mmol) を秤取り、NMP を 3 ml 加えて室温で 30 分間攪拌した。その後、TEA 0. 46 g (4. 5 mmol) および 3-ブロモシクロヘキセン (以下、「BCH」) と 0. 67 g (3. 8 mmol) を加え、60°C で 24 時間攪拌した。反応後、反応液をクロロホルムにて希釈し、蒸留水にて 3 回洗浄を行い、無水炭酸ソーダで乾燥した。乾燥剤を除去した後、クロロホルムを減圧留去し、メタノールに再沈して精製を行った。その結果、粉末状の白色結晶 0. 51 g (収率 8.4%) が生成物として得られた。

IR (F i l m) : (cm<sup>-1</sup>)

1649 (ν C=C, シクロヘキセニル)、1475 (ν C=C, アロマティック)、1190 (ν C-O-C)、934 (ν =CH, シクロヘキセニル)

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 溶媒 CDCl<sub>3</sub>, 内部標準 TMS) :

δ (ppm) = 0.76~2.16 (m, 15.3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)

3.44~4.70 (m, 3.0H, Ph-CH<sub>2</sub>, O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

5.29~6.09 (br, 2.0H, CH=CH)

6.50~7.36 (br, 2.0H, ArH)

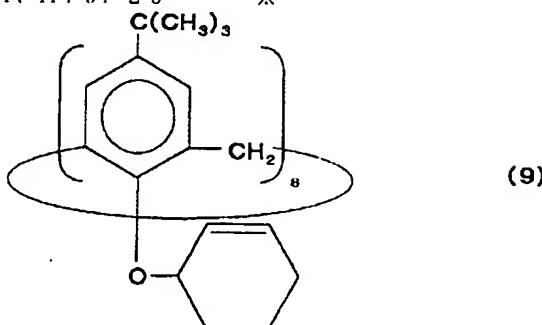
元素分析 (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>) :

計算値 (%) C: 84.25, H: 9.15

※ [0036]

【化11】

実測値 (%) C: 84.14, H: 9.29



【0037】実施例 8 (シクロヘキセニル基を有する p-メチルカリックスアレン誘導体 (2c) の合成)

反応容器中に TBAB 0. 04 g (0. 13 mmol)、MCA 0. 3 g (2. 5 mmol) および水酸化カリウム 0. 17 g (2. 5 mmol) を秤取り、NMP を 3 ml 加えて室温で 3 時間攪拌した。その後、ビリジン 0. 3 ml (3. 8 mmol) を加え、氷冷下において BCH 0. 89 g (5 mmol) を滴下し、室温で 1 時間攪拌した後、60°C で 24 時間攪拌した。反応後、反応液をクロロホルムにて希釈し、蒸留水にて 3 回洗浄を行い、無水炭酸ソーダで乾燥した。乾燥剤を除去★

IR (F i l m) : (cm<sup>-1</sup>)

3358 (ν OH)、1646 (ν C=C, シクロヘキセニル)、1461 (ν C=C, アロマティック)、1136 (ν C-O-C)、934 (ν

\*た。<sup>1</sup>H-NMR より求めたエーテル化率は 100% であった。得られた生成物は、IR スペクトル、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルおよび元素分析の結果から、5, 11, 17, 23, 29, 35, 41, 47-オクタ-tert-ブチル-4, 5, 51, 52, 53, 54, 55, 56-オクタキス (3-シクロヘキセニルオキシ) カリックス (8) アレン (これを化合物 1c といふ。) と同定できた。

【0035】各スペクトルデータおよび元素分析の結果を以下に示す。また、化合物 1c の構造式を下記式 (9) に示す。

★した後、クロロホルムを減圧留去し、メタノールに再沈して精製を行った。その結果、粉末状の淡茶褐色結晶収量 0. 31 g が生成物として得られた。<sup>1</sup>H-NMR より求めたエーテル化率は 9.4% であった。得られた生成物は、IR スペクトルおよび <sup>1</sup>H-NMR スペクトルから、(3-シクロヘキセニル) オキシ-p-メチルカリックス (n) アレン (これを化合物 2c といふ。) と同定できた。

【0038】各スペクトルデータを以下に示す。また、化合物 2c の構造式を下記式 (10) に示す。

15

16

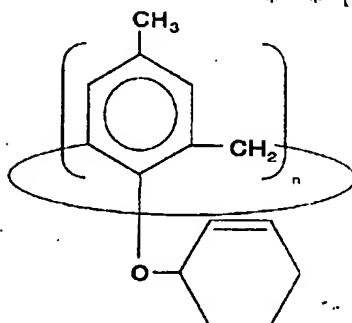
 $\nu$  =CH、シクロヘキセニル)H-NMR (200MHz、溶媒CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS) : $\delta$  (ppm) = 1. 37~2. 37 (m, 9, 0H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, C H<sub>2</sub>)3. 53~4. 78 (m, 3, 0H, Ph-CH<sub>2</sub>, O-C H)

5. 40~6. 10 (b r, 1, 9H, CH=CH)

6. 39~7. 18 (b r, 2, 0H, ArH)

\* \* 【化12】

【0039】



(10)

【0040】実施例9 (シクロヘキセニル基を有するカリックスレゾルシナレーン誘導体 (3c) の合成)  
 反応容器中にTBAB 0. 08 g (0. 25mmol), MCA 0. 34 g (2. 5mmol) および水酸化カリウム 0. 34 g (5mmol) を秤取り、NMP を3mL加えて室温で3時間攪拌した。その後、ビリジン 0. 6mL (7. 5mmol) を加え、氷冷下においてBCH 1. 34 g (7. 5mmol) を滴下し、室温で1時間攪拌した後、60°Cで24時間攪拌した。反応後、反応液をクロロホルムにて希釈し、蒸留水にて3回洗浄を行い、無水炭酸ソーダで乾燥した。乾燥剤を除去※30

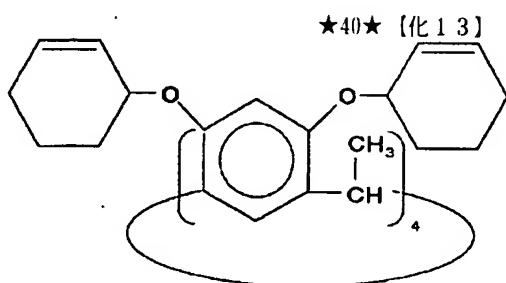
した後、クロロホルムを減圧留去し、メタノールに再沈して精製を行った。その結果、粉末状の淡茶褐色結晶 0. 12 g が生成物として得られた。得られた生成物は、IRスペクトルおよびH-NMRスペクトルから、2, 8, 14, 20-テトラメチル-4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-オクタキス ((3-シクロヘキセニル)オキシ)カリックス(4)レゾルシナレーン (これを化合物3cという。)と同定できた。

【0041】各スペクトルデータを以下に示す。また、化合物3cの構造式を下記式(11)に示す。

IR (Film) : (cm<sup>-1</sup>)3476 ( $\nu$  OH)、1606 ( $\nu$  C=C、シクロヘキセニル)、1492 ( $\nu$  C=C、アロマティック)、1179 ( $\nu$  C-O-C)、955 ( $\nu$  =CH、シクロヘキセニル)H-NMR (200MHz、溶媒CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS) : $\delta$  (ppm) = 0. 97~2. 40 (m, 14, 7H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>)

3. 80~6. 67 (m, 8, 9H, O-CH, Ph-CH, CH=CH)

【0042】



★40★ 【化13】

(11)

【0043】実施例10 (化合物1aを用いた感光性組成物)

化合物1aに、光酸発生剤としてのDPSpを5mol 50%添加して感光性組成物を調整した。この組成物からフ

イルムを形成させた後、D P S P から酸を発生させるために2分間の紫外線照射（15mW/cm<sup>2</sup>、波長360nm）を行った。次いで、このフィルムを150°Cで30分間加熱して、tert-ブトキシカルボニル基の脱離反応を進行させた。その結果、IRにおいて1775cm<sup>-1</sup>のカルボニルの吸収が減少し、それに伴い水酸基の吸収が生じることが確認された。このカルボニルの吸収の減少から算出した転化率は60%に達した。この結果から、光照射により発生した酸は、その後の加熱によりtert-ブトキシカルボニル基の脱離反応の触媒として働き、この脱離反応を連鎖的に進行させることができた。

【0044】実施例11（化合物2aを用いた感光性組成物）

化合物1aに換えて化合物2aを用いた点以外は実施例10と同様にして、tert-ブトキシカルボニル基の脱離反応を進行させた。その結果、照射時間2分、加熱温度150°C、加熱時間30分の条件においてカルボニルの転化率は60%に達し、実施例10と同様に脱離反応が連鎖的に進行することが判った。

【0045】実施例12（化合物3aを用いた感光性組成物）化合物1aに換えて化合物3aを用いた点以外は実施例10と同様にして感光性組成物を調整した。この組成物からフィルムを形成させた後、10秒間の紫外線照射（15mW/cm<sup>2</sup>、波長360nm）を行った。次いで、このフィルムを150°Cで30分間加熱して、tert-ブトキシカルボニル基の脱離反応を進行させたところ、カルボニルの転化率は95%に達した。さらに、照射後に加熱せず室温に30分間放置した場合にも25%のカルボニル転化率が得られた。このように化合物3aにおいては、少量の酸によってtert-ブトキシカルボニル基の脱離反応が効率よく進行した。

【0046】実施例13～15（化合物1b～3bを用いた感光性組成物）

化合物1aに換えて化合物1b、2bまたは3bを用いた点以外は実施例10と同様にして、それぞれ感光性組成物を調整した。これらの組成物からフィルムを形成させた後、5分間の紫外線照射（15mW/cm<sup>2</sup>、波長360nm）を行った。次いで150°Cで30分間加熱したところ、いずれのフィルムもIRにおいてトリメチルシリル基のSi-C伸縮に基づく1259cm<sup>-1</sup>の吸収が減少し、それに伴い水酸基の吸収が生じたことから、トリメチルシリル基の脱離反応が進行したことが確認された。このSi-C吸収の減少から算出した転化率は、化合物1b、2b、3bのいずれも17%であった。

【0047】実施例16～18（化合物1c～3cを用いた感光性組成物）

化合物1aに換えて化合物1c、2cまたは3cを用いた点以外は実施例10と同様にして、それぞれ感光性組

成物を調整した。これらの組成物からフィルムを形成させた後、5分間の紫外線照射（15mW/cm<sup>2</sup>、波長360nm）を行った。次いで150°Cで30分間加熱したところ、いずれのフィルムもIRにおいてシクロヘキセニル基の=CH伸縮に基づく吸収（化合物1cおよび2cでは934cm<sup>-1</sup>、化合物3cでは955cm<sup>-1</sup>）の吸収が減少し、それに伴い水酸基の吸収が生じたことから、シクロヘキセニル基の脱離反応が進行したことが確認された。この=CH吸収の減少から算出した転化率は、化合物1cでは23%、化合物3cでは30%であった。また、化合物2cでは87%と高い転化率が得られた。

【0048】なお、上記実施例における化合物1aを化学增幅型レジスト組成物に用いる場合、その溶剤としては酢酸エチル、アニソールなどを、レジストの現像液としてはN、N-ジメチルアセトアミドなどを、現像後の洗浄液としてはジメチルスルホキサイドなどを用いることができる。また、化合物2aを化学增幅型レジスト組成物に用いる場合には、溶剤として酢酸エチル、アニソールなどを、現像液としてN、N-ジメチルアセトアミドなどを、洗浄液としてn-ヘキサンなどを用いることができる。そして、化合物3aを化学增幅型レジスト組成物に用いる場合には、溶剤として酢酸エチル、アニソール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、メチルアミルケトン、シクロヘキサンなどを、現像液としてTMAH水溶液などのアルカリ水を、洗浄液として水を用いることができる。したがって、本発明の化合物のうち特に化合物3aは、化学增幅型レジストとして有用である。

【0049】なお、本発明においては、前記具体的実施例に示すものに限らず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。

【0050】

【発明の効果】本発明によると、酸解離性官能基を有する新規なカリックスアレーン誘導体およびカリックスレゾルシナレーン誘導体が提供される。また、本発明によると、これらの誘導体と光酸発生剤とを含有する感光性組成物が提供される。本発明の化合物および感光性組成物は、酸触媒により基R<sup>1</sup>が脱離し、これにより所定の溶媒への溶解性が大きく変化するので、例えばポジ型の化学增幅型レジスト材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1により得られた化合物1aのIRスペクトルを示すチャートである。

【図2】実施例1により得られた化合物1aの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すチャートである。

【図3】実施例2により得られた化合物2aのIRスペクトルを示すチャートである。

【図4】実施例2により得られた化合物2aの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すチャートである。

(11)

19

特開平11-322656

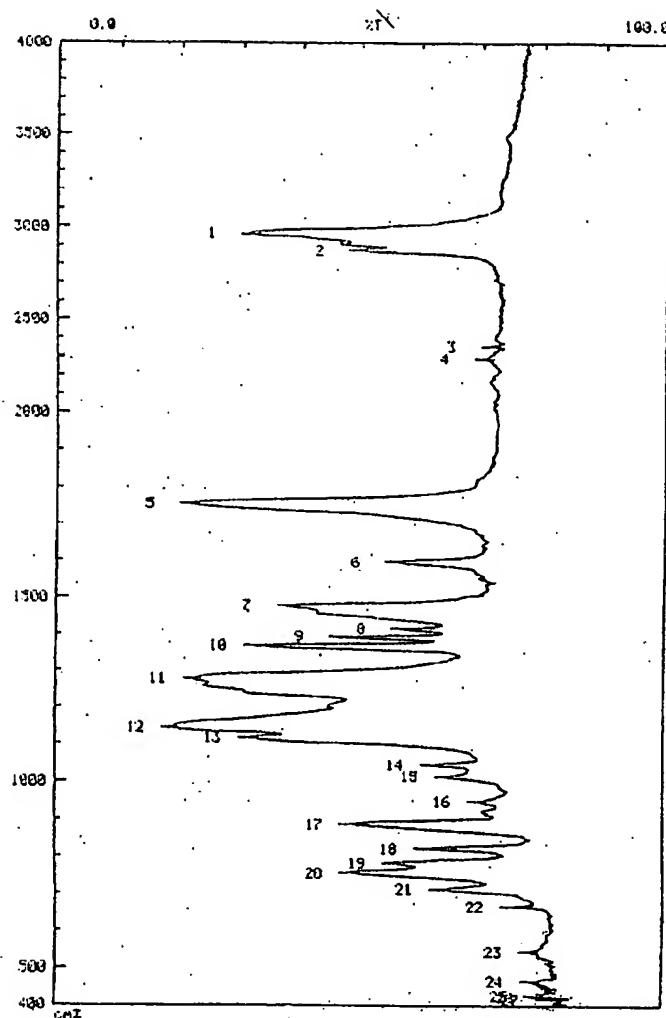
20

【図5】実施例3により得られた化合物3aのIRスペクトルを示すチャートである。

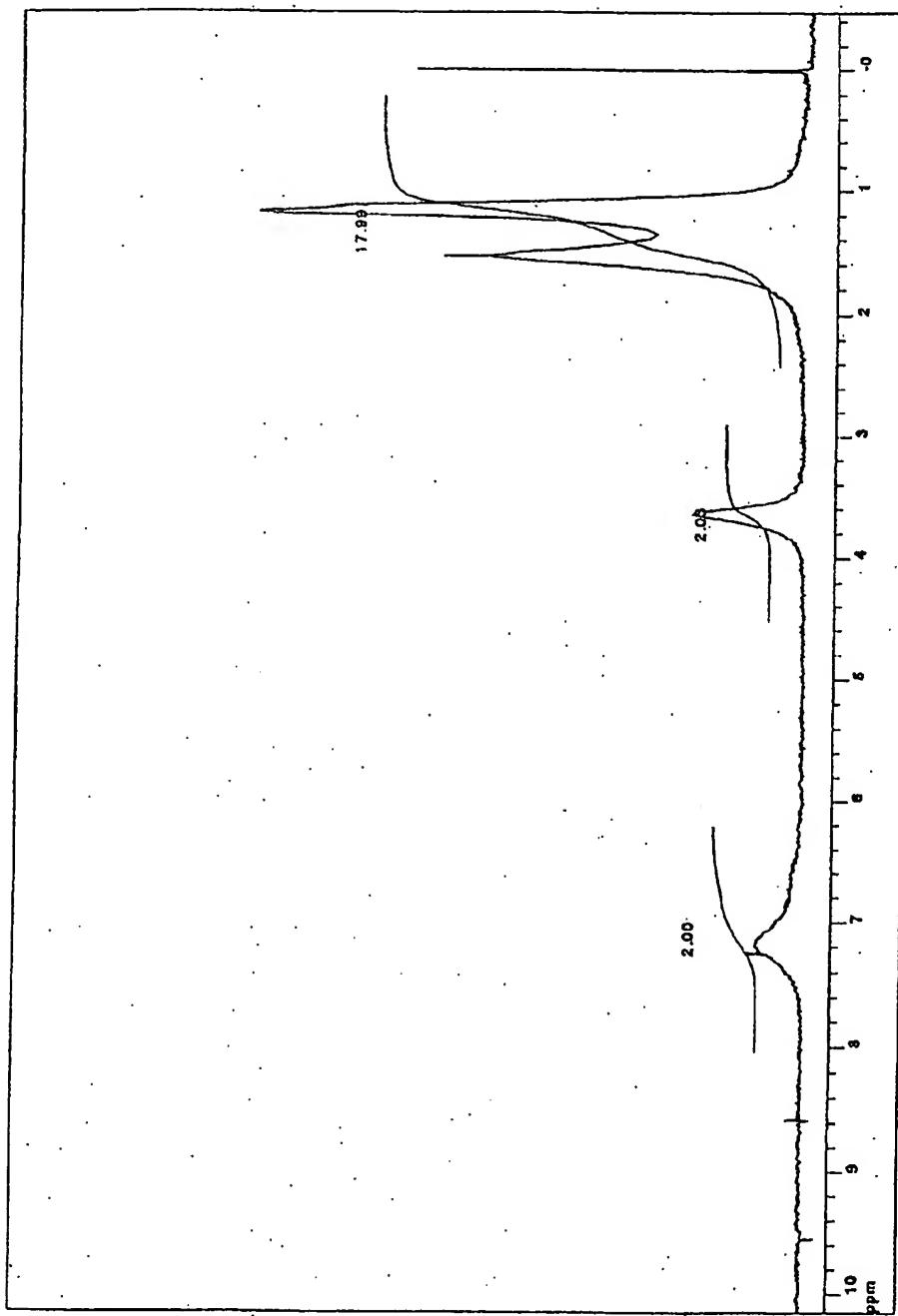
【図1】

\* 【図6】実施例3により得られた化合物3aの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すチャートである。

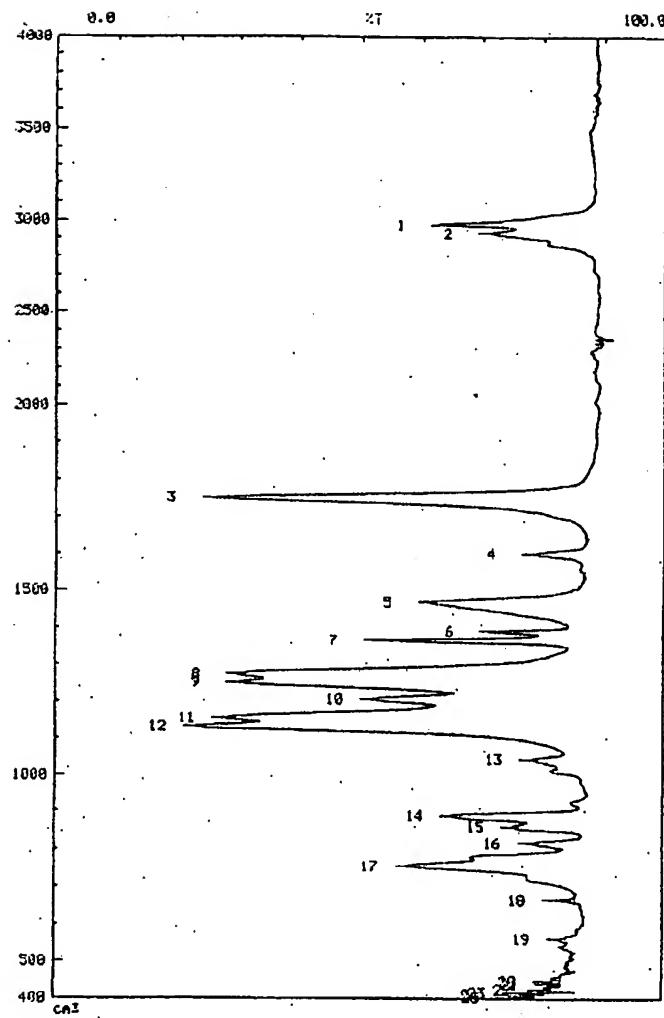
\* MRスペクトルを示すチャートである。



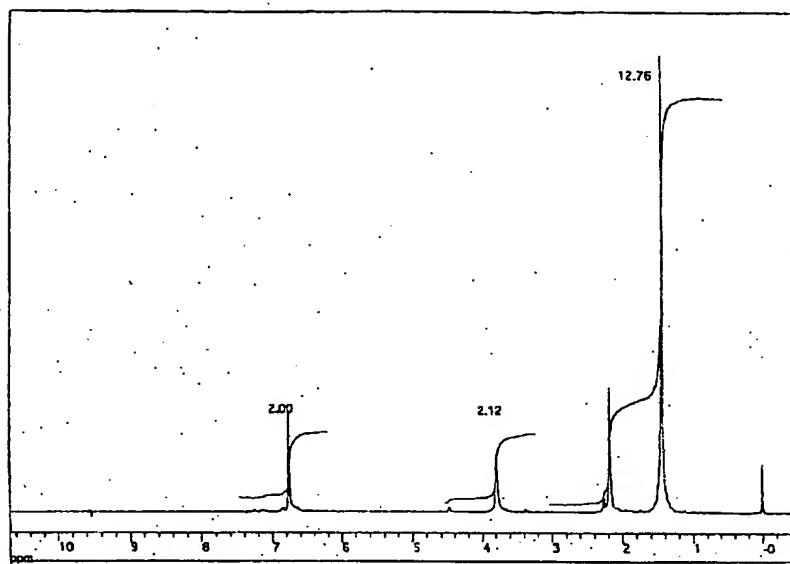
[図2]



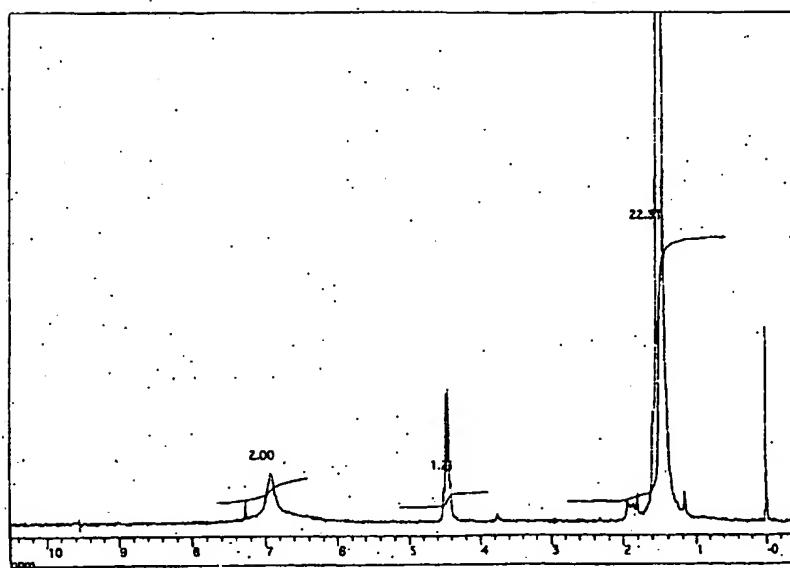
[図3]



【図4】



【図6】



[図5]

